

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類 B29C 45/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/52734</p> <p>(43) 国際公開日 1998年11月26日(26.11.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/IP98/02220</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月20日(20.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/131165 1997年5月21日(21.05.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山本 宏(YAMAKI, Hiroshi)[JP/JP] 〒213-0032 神奈川県川崎市高津区久地669-1-712 Kanagawa, (JP) 松浦良暢(MATSUURA, Yoshimasa)[JP/JP] 〒211-0053 神奈川県川崎市中原区上小田中一丁目37番5号 Kanagawa, (JP) 片岡 紘(KATAOKA, Hiroshi)[JP/JP] 〒145-0071 東京都大田区田園調布三丁目19番19号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD FOR INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTIC RESINS</p> <p>(54)発明の名称 熱可塑性樹脂の射出成形法</p> <div data-bbox="358 1247 1256 1787"> </div> <p>(57) Abstract An economical method for facilitating injection molding of thermoplastic resins by reducing the viscosity of molten resin without impairing the physical properties of the resins, the appearance of the molded product, and the productivity. This method is characterized in that a thermoplastic resin in which 0.2 weight percent or more of carbon dioxide is dissolved is injected into a mold cavity pressurized with a gas to at least a pressure where foaming does not take place in the flow front of the molten resin.</p>		

(57)要約

熱可塑性樹脂の射出成形において、樹脂の物性、成形品の表面外観や生産性を損なうことなく、熔融樹脂の粘度を低減して成形を容易にする方法を経済的に提供する。

すなわち、本願明は、熱可塑性樹脂の射出成形において、二酸化炭素を0.2重量%以上溶解した熱可塑性樹脂を、あらかじめ金型キャビティを熔融樹脂のフローフロントで発泡が起きない圧力以上にガスで加圧状態にした金型キャビティに射出することを特徴とする熱可塑性樹脂の射出成形法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FJ	フィナン	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

## 明 細 書

## 熱可塑性樹脂の射出成形法

## 5 技術分野

本発明は熱可塑性樹脂の射出成形において、樹脂の金型キャビティへの充填を容易にし、金型表面状態を成形品表面に高度に転写する成形法に関する。

## 背景技術

- 10 熱可塑性樹脂の射出成形において、通常、樹脂は金型キャビティに充填するのに十分な流動性を持つ温度まで加熱、溶融し成形される。溶融樹脂の流動性は、金型キャビティへの充填の容易さを決めるだけではなく、充填後に十分な圧力がキャビティ内の樹脂へ伝わるかどうかも左右するため、成形品の寸法精度、外観だけでなく、光ディスクなどの成形品で要求される金型表面の微細情報の高度な
- 15 転写にも影響を与え、樹脂の加工性を決める重要な因子である。流動性を表す一つの指標として、溶融樹脂の粘度がある。

- 熱可塑性樹脂は溶融粘度が高く、成形材料として流動性に劣る。このため、成形品の光沢ムラ、ウェルドラインなどの外観不良や、光ディスクのピットなどに代表される金型表面の微細形状の転写不良を起こしやすく、薄肉の部品では樹脂
- 20 が完全に充填できなくなるといった問題があった。

- 従来、流動性を高めるための樹脂の改質手段には、次の３種があった。第一は樹脂の分子量を低くする方法で、平均分子量を下げたり、分子量分布を広げ、特に低分子量成分を増したりするものであるが、流動性は増すものの衝撃強度や耐薬品性が低下するといった問題がある。第二は分子中にコモノマを導入する方法
- 25 であるが、熱時剛性が低下する問題がある。第三はミネラルオイルなどの低分子量の油状物質や、高級脂肪酸エステルなどの可塑剤を添加する方法であり、可塑剤により熱時剛性が低下したり、成形時に可塑剤が金型に付着して汚すなどの問題があった。

また、流動性を高める成形条件としては、樹脂温度や金型温度を高めることが効果的である。しかし、高い樹脂温度は樹脂自身や添加剤の熱分解を引き起こし、成形品強度の低下、樹脂劣化物による異物の発生、金型汚れ、変色などの問題が発生しやすくなり、また、金型温度を高くすると、型内の樹脂の冷却が遅くなり、  
5 成形サイクルタイムが長くなるといった問題があった。

一方、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 2633 (1985)など、多くの文献に示されるように、二酸化炭素を樹脂に吸収させると、樹脂の可塑剤として働き、ガラス転移温度を低下させることが知られているが、樹脂の成形加工に広く応用されるに至っていない。わずかな応用事例として、特開平5-318541号公報  
10 には、二酸化炭素や窒素などのガスを熱可塑性樹脂中に含ませ、キャビティ内のガスを除去しながら該樹脂をキャビティに充填することで、熱可塑性樹脂の流動性を向上させ、強度や外観低下のない成形品を得る方法が示されている。しかし、この方法では、ガスに二酸化炭素を使用した場合、最大でも約0.18重量%と樹脂中に含まれるガスの量が少なく、十分な流動性向上効果を得ることは難しい  
15 といえ、キャビティを大気圧もしくは減圧とするため、樹脂充填行程中にフローフロントで生じる発泡により成形品表面に外観不良も生じやすい。

発泡剤を含有する樹脂を用い、外観がきれいでヒケやソリの少ない厚肉発泡成形品を得る手法としては、特公昭62-16166号公報に示されるような、一般にカウンタプレッシャ成形法と呼ばれている成形法がある。これは発泡用のガス  
20 を含んだ溶融樹脂を圧縮空気を満たしたキャビティ中に射出し、ついでキャビティの圧縮空気を金型外に開放し、キャビティ内圧力を低く保って樹脂を冷却する成形法であり、樹脂充填時のフローフロントでの発泡を抑制することで成形品の表面には発泡模様がなく、内部のみ発泡した成形品を作る技術である。カウンタプレッシャ成形法は、溶融樹脂を非発泡状態でキャビティにほぼ満たした後、  
25 樹脂充填時に固化した成形品表層よりも内側の溶融樹脂が冷却され、冷却に伴う体積収縮分が発泡するものである。このため、樹脂に発泡性を持たせる目的で樹脂中に含ませるガスの量は体積収縮を発泡でおぎなえる最低限とするのが基本的な考え方といえる。一般には樹脂中のガス量も通常、窒素で0.1重量%未満、

二酸化炭素で0.15重量%未満であり、特公昭62-16166号公報の実施例では樹脂中の窒素ガス量は0.01~0.15重量%程度と推定され、流動性を向上させることができるものではない。

5 本発明の課題は、熱可塑性樹脂の射出成形法において、樹脂の物性、成形品の表面外観や生産性を損なうことなく、熔融樹脂の粘度を低減して成形を容易にする方法を経済的に提供することにある。

上記課題を解決するため本発明者らは検討の結果、特定量の二酸化炭素を熔融樹脂に溶解させておくと、成形中のみ二酸化炭素が可塑剤として機能し、成形後成形品は変形せずに二酸化炭素が大気中に放散するため、樹脂性能を変えること  
10 なく熔融樹脂の粘度を低減し、成形を容易にできることを見だし本発明を完成するに至った。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は以下のとおりである。

- 15 1. 熱可塑性樹脂の射出成形において、二酸化炭素を0.2重量%以上溶解し熔融粘度を低下させた熔融樹脂を、あらかじめ金型キャビティを熔融樹脂のフローフロントで発泡が起きない圧力以上にガスで加圧状態にして、金型キャビティに射出することを特徴とする熱可塑性樹脂の射出成形法。
2. 金型キャビティを加圧するガスが、二酸化炭素であることを特徴とする上  
20 記1の熱可塑性樹脂の射出成形法。
3. 金型キャビティに樹脂を射出した後、樹脂を加圧することを特徴とする上記1または2の熱可塑性樹脂の射出成形法。
4. 熔融樹脂に溶解する二酸化炭素量が0.2重量%以上、3重量%以下であることを特徴とする上記1または2記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。
- 25 5. 金型キャビティを加圧するガスの圧力が、大気圧を越え15MPa以下である上記1の熱可塑性樹脂の射出成形法。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を実施する正方形平板金型の構造、およびカウンタプレッシャ用ガス供給装置の構成を示す図である。

## 5 発明を実施するための最良の形態

本発明を次に詳細に説明する。

本発明の成形法で使用される熱可塑性樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリフェニレンエーテル、変成  
10 ポリフェニレンエーテル樹脂、全芳香族ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリアミド系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンなどの熱可塑性のプラスチック材料、およびこれらを一種または二種以上混合したブレンド物、これらに各種充填材を配合した物である。

15 ここでいうスチレン系樹脂とは、スチレンを必須原料とするホモポリマー、コポリマー及びこれらのポリマーと他の樹脂より得られるポリマーブレンドであり、ポリスチレンまたはABS樹脂であることが好ましい。また、ポリスチレンとは、スチレンホモポリマーまたは、樹脂相中にゴムが分布した、ゴム強化ポリスチレンである。

20 二酸化炭素との親和性が高く、二酸化炭素の溶解度が高い熱可塑性樹脂が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン系樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変成ポリフェニレンエーテル樹脂などが特に好ましい。特にポリカーボネートは二酸化炭素の溶解度が高いだけでなく、熱分解したときに二酸化炭素を生じることから、溶融樹脂に二酸化炭素が含まれ  
25 ると分解反応の平衡がずれ、分解反応速度が遅くなる利点もあり、本発明に最適である。

本発明では、各種の難加工性樹脂、例えば樹脂分子量が射出成形するには大きすぎる熱可塑性樹脂、熱安定性が悪く、熱分解を起こし易い樹脂、軟化温度が高

く、著しく高温にして成形する必要がある樹脂、熱分解し易い難燃剤などの添加物を配合した樹脂などが良好に使用できる。

本発明では一般の押出成形には使用されるが、流動性が射出成形するには悪い熱可塑性樹脂、射出成形するには分子量が大きすぎる熱可塑性樹脂などが良好に使用できる。これらの例として、次の各熱可塑性樹脂がある。

- ①メルトフローレートが1.0以下、好ましくは0.5以下のアクリル樹脂。
- ②メルトフローレートが1.5以下、好ましくは1.0以下のポリスチレン。
- ③メルトフローレートが2.0以下、好ましくは1.5以下のゴム強化ポリスチレン。
- ④メルトフローレートが3.0以下、好ましくは2.5以下のABS樹脂。
- ⑤メルトフローレートが6.0以下、好ましくは5.0以下のポリカーボネート。
- ⑥ポリフェニレンエーテル、あるいはポリフェニレンエーテルが60重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれる変成ポリフェニレンエーテル樹脂。
- ⑦メルトフローレートが5.0以下、好ましくは3.0以下のポリアセタール。
- ⑧メルトフローレートが5.0以下、好ましくは3.0以下のポリエチレン。
- ⑨メルトフローレートが5.0以下、好ましくは3.0以下のポリプロピレン。
- ⑩易熱分解性難燃剤を配合した熱可塑性樹脂。

ここで、メルトフローレートはJIS K 7210に記載の測定法で測定した値であり、測定条件は各樹脂に一般に使用されている該JIS記載の測定条件であり、アクリル樹脂は条件15で、ポリスチレンとゴム強化ポリスチレンは条件8で、ABS樹脂は条件11で、ポリカーボネートは条件20で、ポリアセタールとポリエチレンは条件4で、ポリプロピレンは条件14でそれぞれ測定した値であり、単位はg/10分である。

一般に分子量が大きい程、成形品の耐化学薬品性、耐衝撃性などが良くなるが、成形時の流動性が悪くなり、射出成形が困難になる。押出成形には射出成形ほど高い流動性が必要とされないため、分子量の大きな重合体が一般に使用されており、本発明ではこれらの押出成形に使用され、射出成形には使用されない高分子量の重合体が良好に使用できる。

射出成形には軟化温度が高すぎる熱可塑性樹脂の例として、ポリフェニレンエーテル、あるいはポリフェニレンエーテルとポリスチレンもしくはゴム強化ポリスチレンの重量混合比が100:0~60:40の変成ポリフェニレンエーテル樹脂があげられる。ポリフェニレンエーテルは成形性が悪く、一般にポリスチレンもしくはゴム強化ポリスチレンを40重量%を越える量配合して使用されている。ところが、本発明の成形法によれば、ゴム強化ポリスチレンの40重量%以下の配合量においても使用可能である。

また、軟化温度が高い、分解温度が低いなど溶融樹脂が十分な流動性を持つまで加熱すると、分解したり、劣化して物性低下を起こす樹脂に対しても、本発明は有効で、低い樹脂温度で高い流動性を得ることができる。一般には、熱可塑性樹脂が非晶性熱可塑性樹脂の場合、溶融温度が二酸化炭素を含まない熱可塑性樹脂のガラス転移温度+150℃以下の温度、熱可塑性樹脂が結晶性熱可塑性樹脂の場合、溶融温度が二酸化炭素を含まない熱可塑性樹脂の融点+100℃以下の温度で成形することが可能である。

熱可塑性樹脂に配合して溶融粘度を低下させる可塑剤の種類としては、本発明では二酸化炭素を使用しているが、溶融樹脂に対する溶解度が大きく、樹脂や金型、成形機素材を劣化させないこと、成形する環境に対し危険性がないこと、安価であること、また成形後に成形品から速やかに揮発することなどの制約を満たす物であれば良く、場合によっては炭素数1~5の飽和炭化水素およびその一部水素をフッ素で置換したフロン、水、アルコールなどの液体も併用でき、これらの2種以上の混合物であっても併用できる。

金型キャビティに射出する溶融樹脂中の二酸化炭素量を直接測定することは難しいため、本発明では、二酸化炭素を含む樹脂を用いて射出成形した成形直後における成形品の重量と、成形品を非晶性樹脂にあってはガラス転移温度、結晶性樹脂にあっては融点よりも約30℃低い熱風乾燥機中に24時間以上放置し、成形品中に含まれていた二酸化炭素量が放散して一定になった成形品の重量の差を、金型キャビティに射出する溶融樹脂中の二酸化炭素量とした。なお、この測定法でカウンタプレッサ成形を使用しても、得られる二酸化炭素量は、カウンタプ



レッシュ成形をしないときとほぼ同じであり、差は無視できる。

- 本発明におけるガラス転移温度は、熱可塑性樹脂に対する示差熱走査型熱量計（DSC）の測定において、20℃/分で昇温するときに得られる温度－熱流量グラフのオンセット温度で、オンセット温度が複数ある場合にはその内の最高の温度とする。また融点は、同様の測定において、温度－熱流量グラフの樹脂熔融による吸熱ピーク温度とする。

- ここでいうカウンタプレッシュ成形とは、樹脂充填工程中に熔融樹脂のフローフロントで発泡が起きない圧力以上に金型キャビティをガスで加圧状態にして、樹脂を金型キャビティに射出する成形方法全体をさし、樹脂を高い圧力下で冷却固化する通常の保圧方法を併用しても良い。保圧方法としてはキャビティに熔融樹脂を補充する樹脂保圧、樹脂中や樹脂金型界面にガスなどの圧力流体を注入する方法、キャビティ体積を減少させる射出圧縮法などがあげられる。

二酸化炭素は熱可塑性樹脂に良く溶解して良好な可塑剤になって熱可塑性樹脂の流動性を向上させる。

- 本発明で熔融状態の熱可塑性樹脂に溶解させる二酸化炭素量は0.2重量%以上である。流動性を顕著に向上させるには0.2重量%以上が必要であり、好ましくは0.3重量%以上である。また、二酸化炭素の溶解量の最大量は3重量%程度である。これは、二酸化炭素をむやみに増やしても二酸化炭素量に対する樹脂の流動性向上効果が少なくなることや、二酸化炭素の気化により樹脂が発泡しやすくなり、カウンタプレッシュ成形法により成形品表面の発泡模様発生を防止するとしても、必要な金型内のガス圧力（カウンタ圧力）が著しく高くなるためであり、好ましい二酸化炭素溶解量は3重量%以下で、より好ましくは2重量%以下である。

- また、発泡を目的としたカウンタプレッシュ成形においては、二酸化炭素を発泡ガスに使う場合、重炭酸ナトリウム、クエン酸などの化学発泡剤を樹脂とともに可塑化し、発泡剤が熱分解して生じた二酸化炭素を熔融樹脂中に溶解させることがある。しかし、熔融粘度を低下させる目的で化学発泡剤を使用することは、可塑剤効果が二酸化炭素よりも少なく、樹脂から放散しにくい水の生成を伴うこ

と、粉末状の発泡剤分解物が樹脂中に残り、樹脂物性や成形品表面の平滑性を低下させること、発生するガス量に対し化学発泡剤が高価であることから、実用的とはいえない。

- 熱可塑性樹脂に二酸化炭素を溶解させる方法として、次の二つの方法が好ましい。一つは、あらかじめ粒状や粉状の樹脂を二酸化炭素雰囲気中に置き二酸化炭素を吸収させて、成形機に供給する方法で、二酸化炭素の圧力や雰囲気温度、吸収させる時間により吸収量が決まる。この方法では、可塑化時に樹脂が加熱されるに従って樹脂中の二酸化炭素の一部が揮散するため、熔融樹脂中の二酸化炭素量はあらかじめ吸収させた量よりも少なくなる。このため、成形機のホッパなど樹脂の供給経路も二酸化炭素雰囲気にすることが望ましい。他の方法は、成形機のシリンダ内で樹脂を可塑化するとき、または可塑化した樹脂に二酸化炭素を溶解させる方法で、成形機のホッパ付近を二酸化炭素雰囲気にしたり、スクリュの中間部や先端、シリンダから可塑化樹脂に二酸化炭素を注入する。スクリュやシリンダの中間部から二酸化炭素を注入する場合には、注入部付近のスクリュ溝深さを深くして、樹脂圧力を低くすることが好ましい。また、二酸化炭素を注入後、樹脂中に均一に溶解、分散させるため、スクリュにダルメージや混練ピンなどのミキシング機構を付けたり、樹脂流路にスタティックミキサを設けることが好ましい。射出成形機としては、インラインスクリュ方式でもスクリュプリプラ方式でも使用できるが、スクリュプリプラ方式は、樹脂を可塑化する押出し機部分のスクリュデザインや二酸化炭素の注入位置の変更が容易であることから、特に好ましい。

熱可塑性樹脂中の二酸化炭素は、熱可塑性樹脂が固化した後に成形品を大気中に放置すれば徐々に大気中に放散する。放散により成形品に気泡を生じることはなく、放散後の成形品の性能は本来熱可塑性樹脂が有するものと変わらない。

- 本発明ではあらかじめ金型キャビティを、樹脂充填中に熔融樹脂のフローフロントで発泡が起きない圧力以上にガスで加圧状態にして、射出成形する。キャビティに封入するガス圧力は、成形品表面の発泡模様が消える最低圧力であれば良く、一工程に使用するガスの量を最小限に押さえ、金型キャビティのシールやガ

ス供給装置の構造を簡単にするためにもガス圧力は低い方が好ましい。ガス圧力が15 MPaを越えると金型を開こうとする力が無視できなくなったり、金型キャビティのシールが難しくなるなどの問題が生じやすい。したがって、金型キャビティを加圧するガスの圧力は、大気圧を越え15 MPa以下であることが好ましい。

金型キャビティに圧入するガスとして、空気や窒素をはじめとして、樹脂に対して不活性な各種ガスの単体あるいは混合物が使用できるが、熱可塑性樹脂への溶解度の高い二酸化炭素、炭化水素およびその一部水素をフッ素で置換したものなどが好ましく、二酸化炭素は金型表面状態の成形品への転写性を向上させる効果が高く、特に好ましい。樹脂に非晶性樹脂を用い、キャビティを二酸化炭素で加圧する場合、特願平9-236763号、特願平10-46903号明細書に示したように、キャビティ内ガス圧力を高めた方が、良好な転写性が得られるため、高度な転写性が要求される場合には、成形機の型締め力や金型のシール性能に応じ、可能な限りガス圧力を高めることが望ましい。金型キャビティ内のガスの、二酸化炭素含有量は高い方が好ましく、80容量%以上が特に好ましい。ガスは各種温度のガスが使用できる。大気温度のガスは勿論、加熱ガスも良好に使用できる。加熱ガスの場合、二酸化炭素を溶解し易い液体の気化物と二酸化炭素の混合ガスは良好に使用できる。

本発明では二酸化炭素を0.2～3重量%溶解した第1の熱可塑性樹脂と、第2の熱可塑性樹脂を逐次または同時に金型キャビティに射出する成形法も良好に使用できる。二酸化炭素を0.2～3重量%溶解した第1の熱可塑性樹脂を射出し、次いで二酸化炭素を含有しない第2の熱可塑性樹脂を射出して金型キャビティを満たす射出成形法は特に良好に使用できる。第2の熱可塑性樹脂は第1の熱可塑性樹脂と、同種の熱可塑性樹脂で二酸化炭素含量が異なる場合、分子量が異なる場合、また別種の熱可塑性樹脂である場合、更に二酸化炭素含量が異なる場合などであり、この組み合わせは適宜選択できる。第1の熱可塑性樹脂に二酸化炭素を配合することで熔融粘度を低下させ、第1の熱可塑性樹脂の均一な表層と、第2の熱可塑性樹脂の内核からなる複合射出成形品が得られる。第1の熱可塑性

樹脂に耐熱性、耐化学薬品性、物理的性質などに優れた熱可塑性樹脂を使用することで、表層を第1の熱可塑性樹脂で被覆し、成形品性能を向上させることができる。

5 二酸化炭素を0.2重量%以上熱可塑性樹脂に配合して第1の熱可塑性樹脂の流動性を良くすることにより、成形品のポリマ鎖の配向を低減することができる。すなわち射出成形では熱可塑性樹脂は金型キャビティ内を一般にファウンテンフローと呼ばれる流動をする。射出された熱可塑性樹脂は冷却された金型壁面に接触するとその界面に固化層が形成され、後から射出される熱可塑性樹脂はその固化層の内側を流動して前進する。固化層と流動する内層の界面部が最も剪断速度  
10 が大きくなり、この剪断速度が大きい界面部のポリマ鎖の配向が最も大きくなる。二酸化炭素を配合することにより第1の熱可塑性樹脂の流動性を良くすると、この界面部の配向を低減することができる。この結果、成形品全体でもポリマ鎖の配向を低減でき、成形品の複屈折率の低減、耐衝撃強度の向上などの改良ができる。

15 本発明で良好に成形される成形品は、光学機器部品、弱電機器、電子機器、事務機器などのハウジング、各種自動車部品、各種日用品、などの熱可塑性樹脂射出成形品である。特に好ましくは、非晶性樹脂を用い多点ゲートで射出成形され、その結果ウェルドラインが多数発生する電子機器、電気機器、事務機器のハウジングなどであり、艶消し状やパターン状のシボ成形品にも良好に使用できる。ハンディパソコンの薄肉筐体などの用途では、成形が容易になり、成形品の品質が  
20 向上したり、製品デザインの自由度が増したりすることが期待できる。また、透明な熱可塑性樹脂を用いて成形したレンチキュラーレンズ、フレネルレンズなどのレンズ、光ディスクなどの記録用ディスク、液晶表示部品である導光板、光拡散板などの各種光学部品にも良好に使用できる。本発明で成形されるこれらの成形品は型表面の再現性が良くなり、光沢度が向上し、ウェルドラインの目立ちが  
25 少なくなり、型表面のシャープエッジの再現性や、微細な型表面の凹凸の再現性も良くなる。

また本発明では、超高分子量ポリエチレンやポリフェニレンエーテルなど樹脂

物性は優れるものの成形が難しかった樹脂や、熱安定性が悪く、高い樹脂温度で成形することが困難な難燃剤を含む樹脂などの成形が容易となる。

#### 実施例

- 5      以下に実施例、比較例を用いて本発明の効果をさらに具体的に説明する。

##### 〈樹脂〉

- 射出成形に使用した樹脂は、ポリカーボネート（帝人化成製 パンライト L 1 2 2 5）、ゴム強化ポリスチレン（旭化成工業製 スタイロン 4 9 2）、アクリル樹脂（旭化成工業製 デルペット 8 0 NH）、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（ポリフェニレンエーテル 8 0 重量%とポリスチレン 2 0 重量%のブレンド物）で、いずれも成形前はペレット状である。

##### 〈ガス〉

ガスとしては純度 9 9 %以上の二酸化炭素を使用した。

##### 〈成形機〉

- 15      成形機は住友重機械工業製 S G 5 0 および S G 1 2 5 M - H P を使用した。ホッパからスクリュに至る樹脂可塑化部分の雰囲気は大気圧の空気とした。

##### 〈金型〉

- 金型は、成形品形状が正方形のものと長方形のものを用いた。正方形平板金型の製品部は縦横各 1 0 0 mm、厚み 2 mm であり、この金型を用いる成形には成形機として S G 5 0 を使用した。長方形平板金型の製品部は縦横各 1 2 0、6 0 mm、厚み 2 mm で、この金型を用いる成形には成形機として S G 1 2 5 M - H P を使用した。

- 25      正方形平板金型の構造を第 1 図に示すが、キャビティ表面は鏡面とし、成形品中心に直径 8 mm のダイレクトゲート 1 を設け、スプル 2 の長さは 5 8 mm、ノズルタッチ部の直径を 3. 5 mm とした。金型のキャビティ外周にはガス供給と開放のための深さ 0. 0 5 mm のベントスリット 3 とベント 4、およびベント 4 から金型外に通じる穴 5 を設けてガス供給装置と接続し、ベントスリットと穴の外周にガスシールのために O リング 6 を設け、キャビティを気密構造とした。

- 長方形平板金型は、ゲートの幅 3 mm、厚み 2 mm でランド長さ 3 mm であり、ランナ断面が平均幅 4 mm、深さ 4 mm のほぼ正方形、ランナ長さが 140 mm、スプル平均直径 4 mm 長さ 55 mm で、ノズルタッチ部の直径が 3.5 mm である。金型のキャビティ外周は、ゲート部を除き、正方形金型と同様の構造で、キャビティ、スプル、ランナの外周を Oリングでシールして、キャビティを気密構造とした。

5      〈カウンタプレッシャ用ガス供給装置〉

- カウンタプレッシャ用ガス供給装置の構成を第 1 図に示すが、液化二酸化炭素を充填したボンベ 7 を 30℃ で保温しガス供給源として用いた。ガスはボンベより加温器 8 を通り、減圧弁 9 にて所定圧力に調圧された後、約 40℃ に保温された内容量 1000 cm<sup>3</sup> のガス溜 10 に溜められる。金型キャビティへのガス供給は、ガス溜の下流にある供給用電磁弁 11 を開け、同時に解放用電磁弁 12 を閉じることで行われ、樹脂充填中はガス溜とキャビティはつながっている。樹脂充填が終了すると同時に、供給用電磁弁 11 を閉じ、解放用電磁弁 12 を開けることでガスを金型外に解放する。

- 15      〈シリンダ設定温度〉

射出成形時のシリンダ設定温度は、ポリカーボネート 250℃、ゴム強化ポリスチレン 220℃、アクリル樹脂 240℃、変性ポリフェニレンエーテル樹脂 320℃とした。

〈溶融樹脂中の二酸化炭素量〉

- 20      成形直後の成形品重量と、成形品をポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル樹脂で 120℃、ゴム強化ポリスチレン、アクリル樹脂で 80℃ の熱風乾燥機中に 24 時間以上放置し、二酸化炭素が放散して一定になった成形品重量の差を、可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量とした。

《実施例 1》

- 25      ポリカーボネート (PC) を熱風乾燥機中で 120℃ で 5 時間乾燥し、15℃ の密閉容器に移して、容器内を 1 hPa 以下の減圧下にした後、圧力 0.09 MPa の二酸化炭素で満たし、圧力を一定に保ちながら 24 時間放置した。乾燥後と、二酸化炭素雰囲気下に放置後の樹脂重量差から求めた、樹脂に吸収された

二酸化炭素量は、0.8重量%であった。この二酸化炭素を吸収したポリカーボネートについて、金型表面温度80℃の正方形平板金型で、二酸化炭素を用いたカウンタプレッシャ成形をして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力を測定した。樹脂充填時間0.63秒、カウンタ圧力1MPaの場合、樹脂充填必要圧力は204MPaであった。樹脂充填後、シリンダ内圧190MPaで5秒間保圧し、20秒間冷却した後に成形品を取り出した。成形品は、表面に発泡模様がなく透明な成形品であった。また射出成形後の成形品の重量減少から求めた可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量は0.4重量%であった。

#### 《比較例1》

ポリカーボネート（PC）を熱風乾燥機中で120℃で5時間乾燥し、15℃の密閉容器中に移して、容器内を1hPa以下の減圧下にし、24時間放置した。この二酸化炭素を含まないポリカーボネートについて、実施例1と同様にして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力を測定した。カウンタ圧力なしで、樹脂充填必要圧力を成形機の最大能力225MPaとしても実施例1と同じ時間で充填することはできず、樹脂充填に2～3秒かけても、板の最終充填部が未充填のショートショット成形品しか得られなかった。

表1. 実施例、比較例における樹脂充填必要圧力

金型：正方形平板、 充填時間：0.63秒

	樹脂	金型温度 (℃)	CO <sub>2</sub> 吸収圧力 (MPa)	溶融樹脂中 CO <sub>2</sub> 量 (wt%)	樹脂充填 必要圧力 (MPa)
実施例1	PC	80	0.09	0.40	204
比較例1	PC	80	0	0	225以上*

\* 225MPaでは0.63秒で充填できず、ショートショット

#### 《実施例2》

ゴム強化ポリスチレン（HIPS）を熱風乾燥機中で、80℃で5時間乾燥し、25℃の密閉容器中に移して、容器内を1hPa以下の減圧下にした後、圧力

2. 0 MPa の二酸化炭素で満たし、圧力を一定に保ちながら 24 時間放置した。乾燥後と、二酸化炭素雰囲気下に放置後の樹脂重量差から求めた、樹脂に吸収された二酸化炭素量は、3.5 重量%であった。この二酸化炭素を吸収したゴム強化ポリスチレンについて、表面温度 40 °C の長方形平板金型を用い、二酸化炭素を用いたカウンタプレッサ成形をして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力とカウンタ圧力を測定した。樹脂充填時間 0.52 秒の場合、樹脂充填必要圧力は 11.8 MPa、カウンタ圧力 5.0 MPa であった。樹脂充填後、シリンダ内圧 11.0 MPa で 5 秒間保圧し、20 秒間冷却した後に成形品を取り出した。成形品は、表面に発泡模様がない外観良好な成形品であった。また射出成形後の成形品の重量減少から求めた可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量は 1.8 重量%であった。

#### 《実施例 3》

アクリル樹脂 (PMMA) を熱風乾燥機中で、80 °C で 5 時間乾燥し、25 °C の密閉容器に移して、容器内を 1 hPa 以下の減圧下にした後、圧力 2.0 MPa の二酸化炭素で満たし、圧力を一定に保ちながら 24 時間放置した。乾燥後と、二酸化炭素雰囲気下に放置後の樹脂重量差から求めた、樹脂に吸収された二酸化炭素量は、1.7 重量%であった。この二酸化炭素を吸収したアクリル樹脂について、表面温度 90 °C の長方形平板金型を用い、二酸化炭素を用いたカウンタプレッサ成形をして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力とカウンタ圧力を測定した。樹脂充填時間 0.52 秒の場合、樹脂充填必要圧力は 14.6 MPa、カウンタ圧力 1.0 MPa であった。樹脂充填後、シリンダ内圧 13.0 MPa で 5 秒間保圧し、20 秒間冷却した後に成形品を取り出した。成形品は、表面に発泡模様がなく透明な成形品であった。また射出成形後の成形品の重量減少から求めた可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量は 0.25 重量%であった。

#### 《実施例 4》

変性ポリフェニレンエーテル樹脂 (mPPE) を熱風乾燥機中で、100 °C で 5 時間乾燥し、25 °C の密閉容器に移して、容器内を 1 hPa 以下の減圧下にした後、圧力 2.0 MPa の二酸化炭素で満たし、圧力を一定に保ちながら 24



時間放置した。乾燥後と、二酸化炭素雰囲気下に放置後の樹脂重量差から求めた、樹脂に吸収された二酸化炭素量は、6.7重量%であった。この二酸化炭素を吸収した変性ポリフェニレンエーテル樹脂について、表面温度90℃の長方形平板金型を用い、二酸化炭素を用いたカウンタプレッサ成形をして、樹脂充填  
5 に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力とカウンタ圧力を測定した。樹脂充填時間0.52秒の場合、樹脂充填必要圧力は240MPa、カウンタ圧力8.0MPaであった。樹脂充填後、シリンダ内圧220MPaで5秒間保圧し、20秒間冷却した後に成形品を取り出した。成形品は、表面に発泡模様がない外観良好な成形品であった。また射出成形後の成形品の重量減少から求めた可塑化溶融樹脂中の二酸化炭素量は2.1重量%であった。

#### 《比較例2》

ゴム強化ポリスチレン(HIPS)を熱風乾燥機中で、80℃で5時間乾燥し、25℃の密閉容器中に移して、容器内を1hPa以下の減圧下にした後、24時間放置した。この二酸化炭素を含まないゴム強化ポリスチレンを、実施例2と同様  
15 にして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力を測定した。カウンタ圧力なしで、樹脂充填時間0.52秒の場合、樹脂充填必要圧力は179MPaであった。

#### 《比較例3》

アクリル樹脂(PMMA)を熱風乾燥機中で、80℃で5時間乾燥し、25℃  
20 の密閉容器中に移して、容器内を1hPa以下の減圧下にした後、24時間放置した。この二酸化炭素を含まないアクリル樹脂を、実施例3と同様にして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧力を測定した。カウンタ圧力なしで、樹脂充填時間0.52秒の場合、樹脂充填必要圧力は172MPaであった。

#### 《比較例4》

変性ポリフェニレンエーテル樹脂(mPPE)を熱風乾燥機中で、100℃で  
25 5時間乾燥し、25℃の密閉容器中に移して、容器内を1hPa以下の減圧下にした後、24時間放置した。この二酸化炭素を含まない変性ポリフェニレンエーテル樹脂を、実施例4と同様にして、樹脂充填に必要な成形機シリンダ内樹脂圧

力を測定した。カウンタ圧力なしで、シリンダ圧力を成形機の最大能力 280 MPa としても、ゲートを中心として半径 2 cm の扇状のショートショット成形品しか得られなかった。

《比較例 5》

- 5 実施例 4 の樹脂について、表面温度 90℃ の長方形平板金型を用いて射出成形を行った。カウンタ圧力なしで、樹脂充填時間 0.52 秒で成形したところ、表面に激しい発泡模様の生じた成形品しか得られなかった。

表 2. 実施例、比較例における樹脂充填必要圧力

10 金型：長方形平板、 充填時間：0.52 秒

	樹脂	金型温度 (℃)	CO <sub>2</sub> 吸収圧力 (MPa)	溶融樹脂中 CO <sub>2</sub> 量 (wt%)	樹脂充填 必要圧力 (MPa)
15 実施例 2	HIPS	40	2.0	1.8	118
実施例 3	PMMA	90	2.0	0.25	146
実施例 4	mPPE	90	2.0	2.1	240
比較例 2	HIPS	40	0	0	179
比較例 3	PMMA	90	0	0	172
比較例 4	mPPE	90	0	0	280 以上*

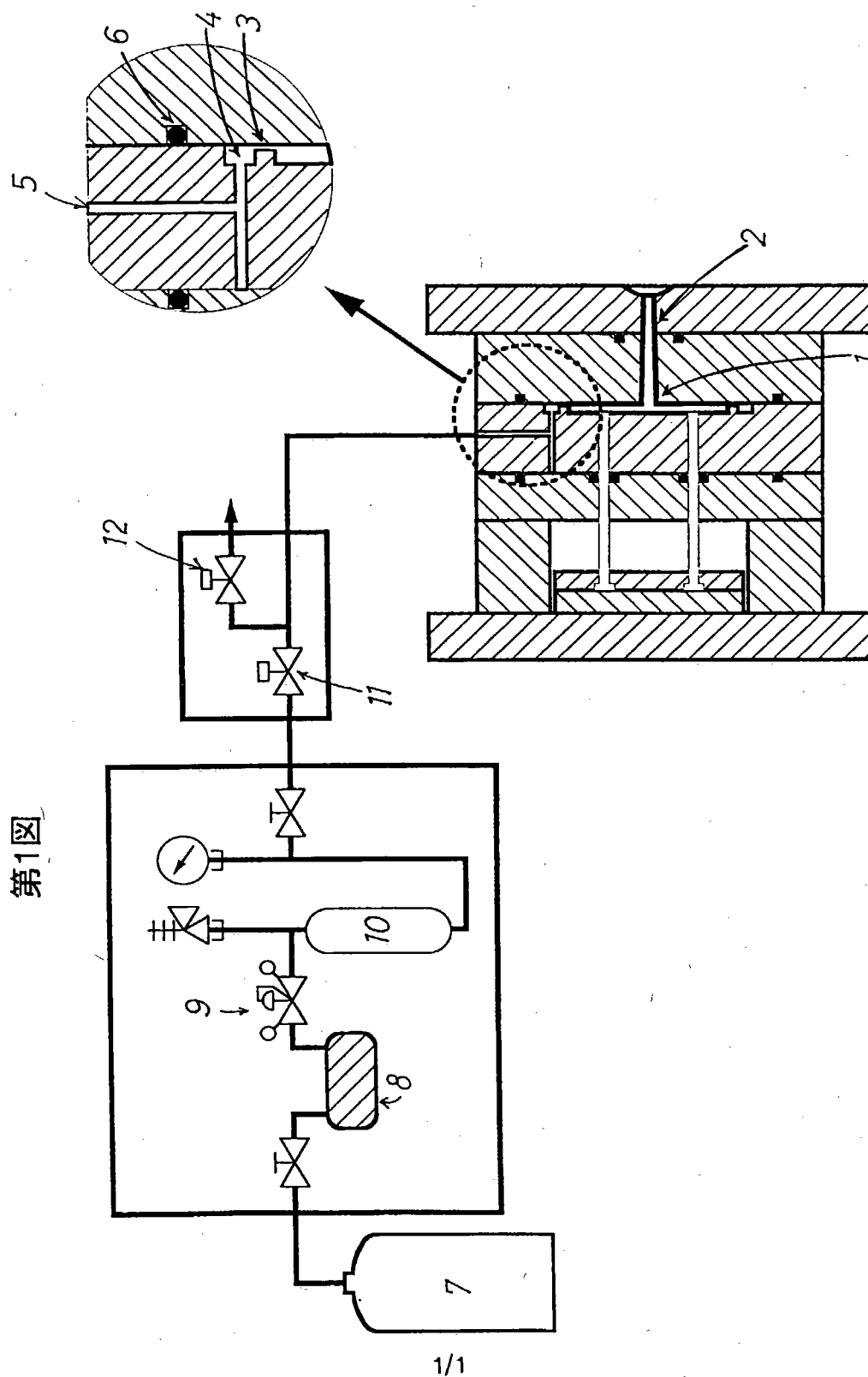
20 \* 280 MPa では充填できず、ショートショット (半径 2 cm の扇形)

産業上の利用可能性

- 25 本発明によって、高分子量の樹脂など物性は優れるものの成形が難しかった樹脂や、熱安定性が低く高い樹脂温度で成形することが困難な難燃剤を含む樹脂などの成形が容易となるため、樹脂部品設計時の樹脂選択肢や、樹脂開発時の材料選択の自由度が増すだけでなく、従来からの樹脂を用いる場合であっても、高い樹脂流動性が要求される光ディスク、液晶表示バックライト用の導光板、ハンディパソコンの薄肉筐体などの用途で、成形品品質が向上したり、製品デザインの自由度が増したりすることが期待される。

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂の射出成形において、二酸化炭素を0.2重量%以上溶解し  
溶融粘度を低下させた溶融樹脂を、あらかじめ金型キャビティを溶融樹脂のフロ  
5 ーフロントで発泡が起きない圧力以上にガスで加圧状態にして、金型キャビティ  
に射出することを特徴とする熱可塑性樹脂の射出成形法。
2. 金型キャビティを加圧するガスが、二酸化炭素であることを特徴とする請  
求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。
3. 金型キャビティに樹脂を射出した後、樹脂を加圧することを特徴とする請  
10 求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。
4. 溶融樹脂に溶解する二酸化炭素量が0.2重量%以上、3重量%以下であ  
ることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性樹脂の射出成  
形法。
5. 金型キャビティを加圧するガスの圧力が、大気圧を越え15MPa以下で  
15 あることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂の射出成形法。



第1図

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02220

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B29C45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B29C45/00-45/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 10-128783, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 19, 1998 (19. 05. 98) & EP, 826477, A2	1-5
A	JP, 5-318541, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), December 3, 1993 (03. 12. 93) (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
August 14, 1998 (14. 08. 98)

Date of mailing of the international search report  
August 25, 1998 (25. 08. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02220

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> B29C45/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> B29C45/00-45/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
日本国実用新案公報 1926-1998年  
日本国公開実用新案公報 1971-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	JP, 10-128783, A (旭化成工業株式会社) 19. 5 月. 1998 (19. 05. 98) & EP, 826477, A2	1-5
A	JP, 5-318541, A (三菱油化株式会社) 3. 12月. 1 993 (03. 12. 93) ファミリーなし	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
14. 08. 98

国際調査報告の発送日  
25.08.98

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
川端 康之 印  
電話番号 03-3581-1101 内線 3430